

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-027436

(43)Date of publication of application : 05.02.1993

(51)Int.Cl.

G03F 7/031
 G03F 7/004
 G03F 7/004
 G03F 7/038
 G03H 1/02

(21)Application number : 03-065715

(71)Applicant :

(22)Date of filing : 11.01.1991

(72)Inventor :

E I DU PONT DE NEMOURS & CO

LAGANIS EVAN DEAN

TROUT TORENCE J

SERINO ANTHONY J

WEBER ANDREW MICHAEL

(30)Priority

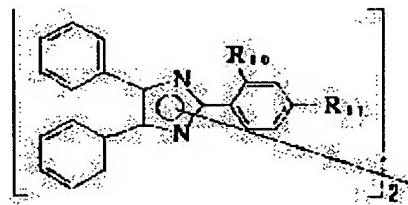
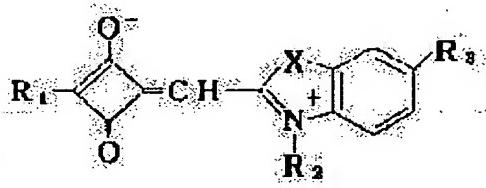
Priority number : 90 465823 Priority date : 12.01.1990 Priority country : US

(54) PHOTOPOLYMERIZABLE COMPOSITION HAVING SUSCEPTIBILITY FOR LONG WAVELENGTH VISIBLE ACTIVE RAY

(57)Abstract:

PURPOSE: To increase susceptibility to a long wavelength visible spectrum region and to obtain a method to produce a hologram by using a laser by preparing a compsn. from a squarylium sensitizer, hexaaryl disimidazole, polymerizable monomer and chain moving agent.

CONSTITUTION: This compsn. consists of a squarylium sensitizer expressed by formula I, a hexaaryl bisimidazole expressed by formula II, an ethylene type unsatd. monomer which enables free radical initiating addition polymn., and a chain moving agent. In formula I, R1 is p-(N,N-dialkylamino)phenyl, etc., X is O, S, etc., R2 is a substd. or unsubstd. alkyl group having 1 to 7 carbon atoms, R3 is H, Cl, etc., however, R3 is H when X is S. In formula II, R10 is Cl, H, etc., R11 is Cl, NO2, etc., however, R10 is Cl or R11 is either Cl or NO2, and other positions on three phenyl groups are not substituted.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 27.05.1993

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 18.06.1996

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-27436

(43)公開日 平成5年(1993)2月5日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	府内整理番号	F I	技術表示箇所
G 03 F 7/031		9019-2H		
	7/004	503	7124-2H	
		511	7124-2H	
	7/038		7124-2H	
G 03 H 1/02		8106-2K		

審査請求 未請求 請求項の数31(全 20 頁)

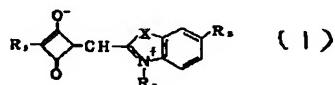
(21)出願番号	特願平3-65715	(71)出願人	390039170 イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・ アンド・カンパニー E. I. DU PONT DE NEMO URS AND COMPANY アメリカ合衆国、デラウェア州、威尔ミントン、マーケット・ストリート 1007 204
(22)出願日	平成3年(1991)1月11日	(72)発明者	エバン・ディーン・ラガニス アメリカ合衆国デラウェア州(19803)ウイルミントン・ウェストクロストロード 204
(31)優先権主張番号	465823	(74)代理人	弁理士 高木 千嘉 (外2名)
(32)優先日	1990年1月12日		
(33)優先権主張国	米国(US)		
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】長波長可視活性線に対して感受性を有する光重合性組成物

(57)【要約】(修正有)

【目的】長波長可視スペクトル領域へ感受性が拡大された光重合組成物に関し、このスペクトル領域に放射するレーザーを用いてホログラムを作成する方法の提供。

【構成】(a)一般式(1)の構造式を有するスクアリウム増感剤。



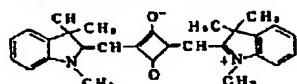
例えば1, 1' -ビイミダゾール, 2, 2' -ビス(0-クロロフェニル)-4, 4', 5, 5' -テトラフェニル。

(c) フリーラジカル開始付加重合可能なエチレン性不飽和モノマー。

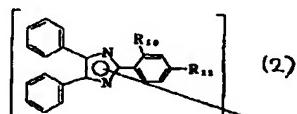
(d) 連鎖移動剤。

からなる長期スペクトルレスポンスを有する光重合組成物。

例えば次の化学構造式を有する化合物。



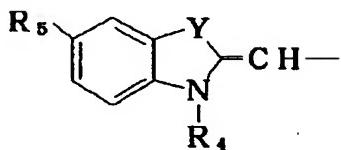
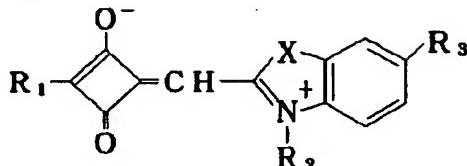
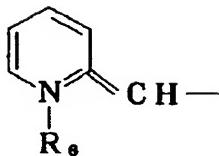
(b)一般式(2)の構造式を有するヘキサアリールビスイミダゾール。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 次の構造式

【化1】

AB

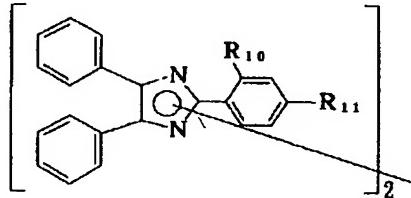
または $p - (N, N\text{-ジアルキルアミノ})$ フェニル（ここでアルキル基は1~4個の炭素原子を有する）であり、

XおよびYはそれぞれ独立してO, S, NR₁またはCR₂R₃（ここでR₁, R₂およびR₃はそれぞれ独立して1~6個の炭素原子を有するアルキル基または置換されたもしくは未置換のフェニルであり、

R₂およびR₃はそれぞれ独立して1~7個の炭素原子を有する置換されたまたは未置換のアルキル基であり、R₁およびR₅はそれぞれ独立してH, C₁またはOCH₃（但し、XがSである場合R₁はHであり、そしてYがSである場合R₅はHである）であり、そしてR₆は1~8個の炭素原子を有する置換されたまたは未置換のアルキル基である]を有するスクアリリウム増感剤、

(b) 次の構造式

【化3】



(式中、R₁₀はC₁, HまたはCH₃であり、そしてR₁₁はC₁, NO₂, H, CH₃またはOCH₃である。但し、R₁₀がC₁であるか、またはR₁₁がC₁もしくはNO₂であるかの何れかであり、そして3個のフェニル基上の他の位置は未置換であるか、またはC₁, CH₃もしくはOCH₃で置換されている)を有するヘキサアリールビスイミダゾール。

(c) フリーラジカル開始付加重合が可能な少なくとも1つのエチレン性不飽和モノマーおよび

(d) 連鎖移動剤

からなる、長期スペクトルレスポンスを有する光重合性

* 【式中、R₁は

【化2】

*

組成物。

【請求項2】 スクアリリウム増感剤は3H-インドリウム, 2-[[(3-[(1, 3-ジヒドロ-1, 3, 3トリメチル-2H-インドール-2-イリデン)メチル]-2-ヒドロキシ-4-オキソ-2-シクロブテン-1-イリデン]メチル]-1, 3, 3トリメチル-, ヒドロキシド, 内部塩; 3H-インドリウム, 5-クロロ-2-[[(3-[(5-クロロ-1, 3-ジヒドロ-1, 3, 3トリメチル-2H-インドール-2-イリデン)メチル]-2-ヒドロキシ-4-オキソ-2-シクロブテン-1-イリデン]メチル]-1, 3, 3トリメチル-, ヒドロキシド, 内部塩; 3H-インドリウム, 5-メトキシ-2-[[(3-[(5-メトキシ-1, 3-ジヒドロ-1, 3, 3トリメチル-2H-インドール-2-イリデン)メチル]-2-ヒドロキシ-4-オキソ-2-シクロブテン-1-イリデン]メチル]-1, 3, 3トリメチル-, ヒドロキシド, 内部塩; ベンゾチアゾリウム, 3-エチル-2-[[(3-エチル-2(3H)-ベンゾチアゾリリデン)メチル]-2-ヒドロキシ-4-オキソ-2-シクロブテン-1-イリデン]メチル]-, ヒドロキシド, 内部塩; 3H-インドリウム, 2-[[(3-[(4-ジメチルアミノ)フェニル]-2-ヒドロキシ-4-オキソ-2-シクロブテン-1-イリデン]メチル]-1, 3, 3トリメチル-, ヒドロキシド, 内部塩; ベンゾチアゾリウム, 3-エチル-2-[[(3-エチル-2(3H)-ベンゾチアゾリリデン)メチル]-2-ヒドロキシ-4-オキソ-2-シクロブテン-1-イリデン]メチル]-, ヒドロキシド, 内部塩; 3H-インドリウム, 2-[[(3-[(4-ジメチルアミノ)フェニル]-2-ヒドロキシ-4-オキソ-2-シクロブテン-1-イリデン]メチル]-1, 3, 3トリメチル-, ヒドロキシド, 内部塩および3H-インドリウム, 2-[[(2-ヒドロキシ-4-オキソ-3-[(1-(2-フェニルエチル)-2(1H)-ピリジニリデン)メチル]-2-シクロブテン-1-イリデン]メチル]-1, 3, 3トリメチル-, ヒドロキシド, 内部塩からなる群より選択される請求項1記載の組成物。

【請求項3】 ヘキサアリールビスイミダゾールは1, 1'-ビイミダゾール, 2, 2'-ビス(ο-クロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニル-2

—(o-クロロフェニル)-4, 5-ビス(m-メトキシフェニル)-イミダゾールダイマー；1, 1'-ビイミダゾール, 2, 2'-ビス[p-ニトロフェニル]-4, 4', 5, 5'-テトラフェニル；および1H-イミダゾール, 2, 5-ビス(o-クロロフェニル)-4-[3, 4-ジメトキシフェニル]—, ダイマーからなる群より選択される請求項1記載の組成物。

【請求項4】 可視スペクトルの短波長領域で吸収する増感剤を追加的に含有する請求項1記載の組成物。

【請求項5】 組成物の全重量を基準にして、次の組成：

光開始剤系	約0.3~15%
モノマー	約80~99%
他の成分	約0~5%

を有する請求項1記載の組成物。

【請求項6】 ポリマーバインダーを追加的に含有する請求項1記載の組成物。

【請求項7】 XおよびYはそれぞれ独立してSまたはC R₁ R₂である請求項6記載の組成物。

【請求項8】 バインダーは溶媒可溶性であり、モノマーまたはバインダーの何れかは(1)(i)置換されたまたは未置換のフェニル、(ii)置換されたまたは未置換のナフチルおよび(iii)3個までの環を有する置換されたまたは未置換の複素環式芳香族部分からなる群より選択される芳香族部分、(2)塩素、(3)臭素およびこれらの混合物からなる群より選択される置換基を含有し、そして他の成分は実質的に該置換基を含まない請求項7記載の組成物。

【請求項9】 モノマーが該置換基を含有し、そしてバインダーが実質的に該置換基を含まない請求項8記載の組成物。

【請求項10】 組成物の全重量を基準にして、次の組成：

バインダー	25~90%
モノマー	5~60%
光開始剤系	0.1~10%
他の成分	0~30%

を有する請求項7記載の組成物。

【請求項11】 R₁は置換基Aであり、XおよびYは同一でC(CH₃)₂であり、R₂およびR₃は同一でCH₃またはC₂H₅であり、そしてR₄およびR₅は同一である請求項7記載の組成物。

【請求項12】 R₁はC₁であり、そして/またはR₁はC₁またはNO₂であり(但し、R₁がC₁である場合、R₁はH, CH₃またはOCH₃であつ*)

* てもよく、そしてR₁がC₁またはNO₂である場合、R₁はH, C₁またはCH₃であつてもよい)、そしてフェニル基上の他の位置は未置換であるか、またはC₁, CH₃もしくはOCH₃で置換されている請求項7記載の組成物。

【請求項13】 R₁はC₁であり、そして/またはR₁はC₁またはNO₂であり(但し、R₁がC₁である場合、R₁はH, CH₃またはOCH₃であつてもよく、そしてR₁がC₁またはNO₂である場合、R₁はH, C₁またはCH₃であつてもよい)、そしてフェニル基上の他の位置は未置換であるか、またはC₁, CH₃もしくはOCH₃で置換されている請求項11記載の組成物。

【請求項14】 モノマー(複数可)は(1)(i)置換されたまたは未置換のフェニル、(ii)置換されたまたは未置換のナフチルおよび(iii)3個までの環を有する置換されたまたは未置換の複素環式芳香族部分からなる群より選択される芳香族部分、(2)塩素、

(3)臭素およびこれらの混合物からなる群より選択される置換基を含有し、そしてバインダーは実質的に該置換基を含まない請求項13記載の組成物。

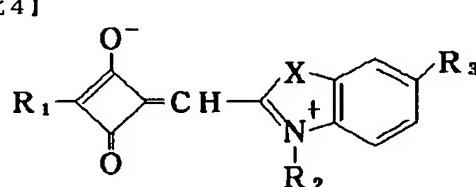
【請求項15】 バインダーはセルロースアセテートブチレート、ポリ(メチルメタクリレート)、ポリ(ビニルブチラール)、ポリ(ビニルアセテート)、またはビニルアセテートと3~25重量%のフッ素を含有するテトラフルオロエチレンおよび/またはヘキサフルオロブロピレンとのコポリマー並びにこれらの混合物からなる群より選択される請求項14記載の組成物。

【請求項16】 可視スペクトルの短波長領域で吸収する増感剤を追加的に含有し、そして該増感剤はシクロペンタノン、2, 5-ビス[(2, 3, 6, 7-テトラヒドロ-1H, 5H-ベンゾ[i, j]キノリジン-9-イル)メチレン]—である請求項15記載の組成物。

【請求項17】 R₃およびR₄は同一でCH₃であり、そしてR₅およびR₆は同一でHまたはC₁である請求項12記載の組成物。

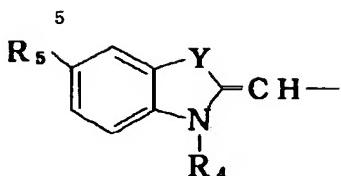
【請求項18】 R₃およびR₄は同一でHである請求項17記載の組成物。

【請求項19】 次の構造式



【式中、R₁は

【化5】

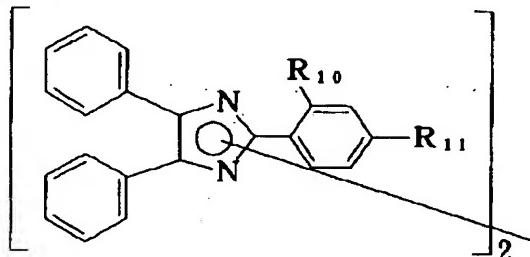
A

またはp-(N,N-ジアルキルアミノ)フェニル(ここでアルキル基は1~4個の炭素原子を有する)であり、

XおよびYはそれぞれ独立してO, S, NR, またはCR₁R₂(ここでR₁, R₂およびR₃はそれぞれ独立して1~6個の炭素原子を有するアルキル基または置換されたもしくは未置換のフェニルであり、R₁およびR₂はそれぞれ独立して1~7個の炭素原子を有する置換されたまたは未置換のアルキル基であり、R₃およびR₅はそれぞれ独立してH, C₁またはOC_H₃(但し、XがSである場合R₃はHであり、そしてYがSである場合、R₅はHである)であり、そしてR₆は1~8個の炭素原子を有する置換されたまたは未置換のアルキル基である]を有するスクアリリウム増感剤、

(b) 次の構造式

【化6】



(式中、R₁。はC₁, HまたはCH₃であり、そしてR₁。はC₁, NO₂, H, CH₃またはOCH₃である。但し、R₁。がC₁であるか、またはR₁。がC₁もしくはNO₂であるかの何れかであり、そして3個のフェニル基上の他の位置は未置換であるか、またはC₁, CH₃もしくはOCH₃で置換されている)を有するヘキサアリールビスイミダゾール、

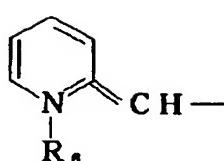
(c) 溶媒可溶性のポリマーバインダーおよび

(d) 100℃以上の沸点を有し、そしてフリーラジカル開始付加重合が可能な少なくとも1つのエチレン性不飽和モノマーからなる光重合性層を、ホログラフィー情報を担持する対象ビームおよび参照ビームからなる変調された活性線に露光することからなる光安定性ホログラムを作る方法。

【請求項20】 追加的に活性線に対する第2の全露光を含む請求項19記載の方法。

【請求項21】 組成物の全重量を基準にして、次の組成：

10

B

バインダー	25~90%
モノマー	5~60%
光開始剤系	0.1~10%
他の成分	0~30%

を有する請求項20記載の方法。

【請求項22】 XおよびYはそれぞれ独立してSまたはCR₁R₂である請求項21記載の方法。

【請求項23】 バインダーは溶媒可溶性であり、モノマーまたはバインダーの何れかは(1)(i)置換されたまたは未置換のフェニル、(ii)置換されたまたは未置換のナフチルおよび(iii)3個までの環を有する置換されたまたは未置換の複素環式芳香族部分からなる群より選択される芳香族部分、(2)塩素、(3)臭素およびこれらの混合物からなる群より選択される置換基を含有し、そして他の成分は実質的に該置換基を含まない請求項22記載の方法。

【請求項24】 モノマーが該置換基を含有し、そしてバインダーが実質的に該置換基を含まない請求項23記載の方法。

【請求項25】 R₁。は置換基Aであり、XおよびYは同一でC(C_H₃)₂であり、R₂およびR₄は同一でCH₃またはC₂H₅であり、そしてR₃およびR₅は同一である請求項23記載の方法。

【請求項26】 R₁。はC₁であり、そして/またはR₁。はC₁またはNO₂であり(但し、R₁。がC₁である場合、R₁。はH, CH₃またはOCH₃であつてもよく、そしてR₁。がC₁またはNO₂である場合、R₁。はH, C₁またはCH₃であつてもよい)、そしてフェニル基上の他の位置は未置換であるか、またはC₁, CH₃もしくはOCH₃で置換されている請求項23記載の方法。

【請求項27】 R₁。はC₁であり、そして/またはR₁。はC₁またはNO₂であり(但し、R₁。がC₁である場合、R₁。はH, CH₃またはOCH₃であつてもよく、そしてR₁。がC₁またはNO₂である場合、R₁。はH, C₁またはCH₃であつてもよい)、そしてフェニル基上の他の位置は未置換であるか、またはC₁, CH₃もしくはOCH₃で置換されている請求項25記載の方法。

【請求項28】 バインダーはセルロースアセテートブチレート、ポリ(メチルメタクリレート)、ポリ(ビニ

50

ルブチラール)、ポリ(ビニルアセテート)、またはビニルアセテートと3~25重量%のフッ素を含有するテトラフルオロエチレンおよび/またはヘキサフルオロプロピレンとのコポリマー並びにこれらの混合物からなる群より選択される請求項27記載の方法。

【請求項29】光重合性組成物が可視スペクトルの短波長領域で吸収する増感剤を追加的に含有する請求項27記載の方法。

【請求項30】対象ビームおよび参照ビームは光重合性層の反対側に入射される請求項21記載の方法。

【請求項31】光重合性組成物を約0.5~1.5時間で100~150℃に加熱し、次いで第2の全露光を行なう工程を追加的に含む請求項30記載の方法。

【発明の詳細な説明】

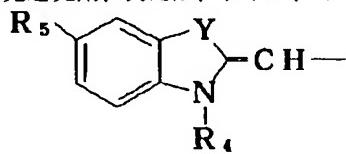
【0001】

【発明の分野】本発明は、可視スペクトルのより長波長領域で吸収する開始剤システムを含有する光重合性組成物に関する。さらに詳細には、本発明は選択されたスクアリリウム増感剤と組合させて選択された光解離性開始剤を含有する光重合性組成物に関する。

【0002】

【発明の背景】公知の光開始剤または光開始剤システムの多くは、紫外線または可視スペクトルの短波長領域(すなわち、青色と緑色)における放射により主として活性化されるが故に光重合性組成物の適用性を制限している。可視スペクトルのより長い波長(すなわち、赤色)領域で放射し、電子画像システムの出力デバイスとして使用できる信頼性があつて比較的安価なレーザーの利用可能性からこのスペクトル領域で活性化される開始剤システムの開発が望まれてきている。これらの開始剤システムを含有する光重合性組成物はグラフィックアートフィルム、防水加工、印刷版およびフォトレジストに適用される。また、光重合性組成物におけるホログラムの作成には、Haughの米国特許3,658,526および公開EPO出願89100459.4および89100498.8に開示されているようにこのスペクトル領域における放射によって活性化しうる開始剤システムが必要とされる。

【0003】多数のフリーラジカル発生システムは、光重合性組成物のための可視増感剤として利用されてきた。米国特許4,772,541に開示されているように、光還元性染料および光還元剤、例えば、ケトン、キ*

A

またはp-(N,N-ジアルキルアミノ)フェニル(こ

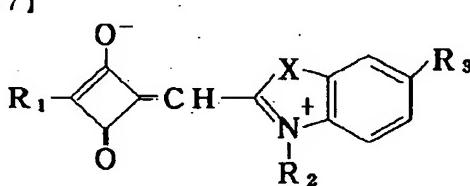
* ノンおよびダイボーレートコンプレックス(dyeborate complex)は光重合を開始するのに使用されてきた。色素増感光重合の有用な考察は、D. F. EatonのAdv. in Photochemistry, vol. 13, p 427~487 (1986) (D. H. Volman, G. S. HammondおよびK. Gollinick編, Wiley-Interscience)に見出すことができる。

【0004】2,2',4,4',5,5'—ヘキサアリールビスイミダゾールすなわちHABIを含有する光重合性組成物はよく知られている。これらの組成物の感受性を拡大する増感剤は多数の特許に開示されている。BaumとHenryの米国特許3,652,275にはHABI開始剤システムの増感剤として選択したビス(p-ジアルキルアミノベンジリデン)ケトンを含有する光重合性組成物が開示されている。Dueberの米国特許4,162,162にはアリールケトンおよびp-ジアルキルアミノベンズアルデヒドから誘導される選択された増感剤が開示されている。Dueberおよび

Monroeの米国特許4,565,769は可視線で活性化しうる重合性増感剤を含有する光重合性組成物を開示している。然しながら、これらの特許に開示された増感剤は、可視スペクトルのより短波長領域において主として有用である。

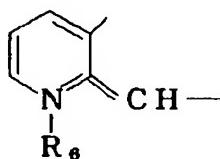
【0005】

【発明の要約】本発明の目的は、より長波長可視スペクトル領域へ感受性が拡大された光重合性組成物を提供することにある。本発明はさらにこのスペクトル領域に放射するレーザーを用いてホログラムを作成するための方針を提供することを目的とする。本発明の1つの態様において長期スペクトルレスポンスを有する光重合性組成物が提供される。該組成物は、(a) 下記の構造式



40 [式中、R1は

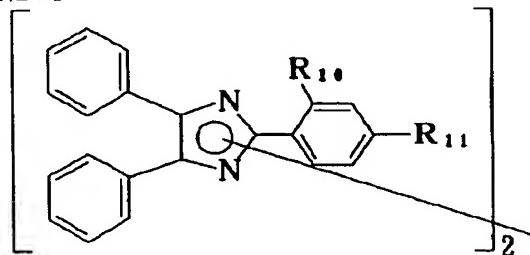
【化8】

B

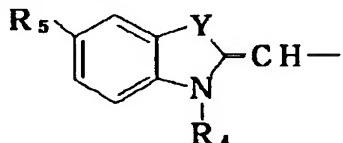
ここでアルキル基は1~4個の炭素原子を有する)である

り、XおよびYはそれぞれ独立してO、S、NR₁またはCR₂R₃（ここでR₁、R₂およびR₃はそれぞれ独立して1～6個の炭素原子を有するアルキル基であるかまたは置換されたかまたは未置換のフェニルである）であり、R₂およびR₃はそれぞれ独立して1～7個の炭素原子を有する置換されたかまたは未置換のアルキル基であり、R₁およびR₂はそれぞれ独立してH、C₁またはOCH₃（但し、XがSである場合、R₃はHであり、そしてYがSである場合、R₂はHである）であり、そしてR₃は1～8個の炭素原子を有する置換されたかまたは未置換のアルキル基である】のスクアリリウム増感剤、（b）下記の構造式

【化9】



〔式中、R₁はC₁、HまたはCH₃であり、そしてR₂はC₁、NO₂、H、CH₃またはOCH₃であるが、但し、R₂がC₁であるか、またはR₂がC₁もしくはNO₂であるかのいずれかであり、そして（b）の3個のフェニル基の他の位置は未置換であるかまたはC₁、CH₃またはOCH₃で置換されている〕のヘキサアリールビスイミダゾール、（c）フリーラジ*

A

またはp-（N,N-ジアルキルアミノ）フェニル（ここでアルキル基は1～4個の炭素原子を有する）であり、XおよびYはそれぞれ独立してO、S、NR₁またはCR₂R₃（ここでR₁、R₂およびR₃はそれぞれ独立して1～6個の炭素原子を有するアルキル基であるかまたは置換されたかまたは未置換のフェニルである）であり、R₂およびR₃はそれぞれ独立して1～7個の炭素原子を有する置換されたかまたは未置換のアルキル基であり、R₁およびR₂はそれぞれ独立してH、C₁またはOCH₃（但し、XがSである場合、R₃はHであり、そしてYがSである場合、R₂はHである）であり、そしてR₃は1～8個の炭素原子を有する置換されたかまたは未置換のアルキル基である】のスクアリリウム増感剤、（b）次の構造式

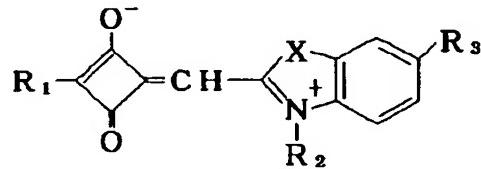
【化12】

* カル開始付加重合が可能な少なくとも1個のエチレン系不飽和モノマーおよび（d）連鎖移動剤からなる。

【0006】本発明の好ましい態様においては、XおよびYはそれぞれ独立してSまたはCR₂R₃である。本発明のさらに好ましい態様においては、スクアリリウム増感剤は対称的、すなわちR₁は部分Aであり、XおよびYは同一であり、R₂およびR₃は同一であって、R₂およびR₃も同一である。本発明のさらに一層好ましい態様においては、ヘキサアリールビスイミダゾールはo-C₁-HABI、CDM-HABI、TCTM-HABI、またはp-NO₂-HABIである。また、本発明の好ましい態様では、ポリマーバインダーが存在する。

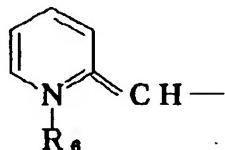
【0007】本発明の他の態様においては、対象ビームおよびホログラフィー情報を有する参照ビームからなる変調活性線に光重合性層を露光させることからなる光安定性ホログラムを形成する方法が提供される。ここで光重合性層は、（a）次の構造式

【化10】



〔式中、R₁は

【化11】

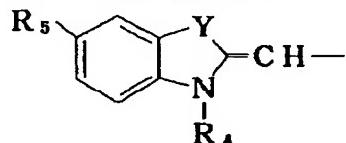
B

〔式中、R₁はC₁、HまたはCH₃であり、そしてR₂はC₁、NO₂、H、CH₃またはOCH₃であるが、但し、R₂がC₁であるか、またはR₂がC₁もしくはNO₂であるかのいずれかであり、そして（b）の3個のフェニル基の他の位置は未置換であるかまたはC₁、CH₃またはOCH₃で置換されている〕のヘキサアリールビスイミダゾール、（c）溶媒可溶

性であるポリマーバインダー、および(d) フリーラジカル開始付加重合が可能であり100℃以上の沸点を有する少なくとも1個のエチレン系不飽和モノマーからなる。

【0008】本発明の好ましい態様においては、XおよびYはそれぞれ独立してSまたはCR₁R₂である。本発明のさらに好ましい態様においては、スクアリリウム増感剤は対称的、すなわちR₁は部分Aであり、XおよびYは同一であり、R₂およびR₃は同一であり、R₄およびR₅も同一である。本発明の好ましい態様では、ヘキサアリールビスイミダゾールはo-C₁-HABI、CDM-HABI、TC TM-HABI、またはp-NO₂-HABIである。

【0009】本発明の好ましい態様においては、ホログラムは活性線に二次的な全体露光することによって固定される。本発明のさらに好ましい態様においては、モノマーまたはバインダーのいずれかは(1)(i)置換されたかまたは未置換のフェニル、(ii)置換されたかまたは未置換のナフチルおよび(iii)3個までの環を有する置換されたかまたは未置換の複素環式芳香族部分からなる群より選択される芳香族部分、(2)塩素、(3)臭素およびこれらの混合物からなる群より選択される置換基を有し、そして他の成分は実質的に該置換基を含まない。本発明のさらに一層好ましい態様においては、ホログラムは反射ホログラムであり、モノマーは選択された置換基を含有しており、バインダーはポリ(ビニールブチラール)、ポリ(ビニールアセテート)、またはビニールアセテートと3~25重量%の弗素を含有*

A

またはp-(N,N-ジアルキルアミノ)フェニル(ここでアルキル基は1~4個の炭素原子を有する)であり、XおよびYはそれぞれ独立してO、S、NR₁またはCR₁R₂(ここでR₁、R₂およびR₃はそれぞれ独立して1~6個の炭素原子を有するアルキル基であるかまたは置換されたかまたは未置換のフェニルであり、R₂およびR₃はそれぞれ独立して1~7個の炭素原子を有する置換されたかまたは未置換のアルキル基である)※

*するテトラフルオロエチレンおよび/またはヘキサフルオロプロピレンのコポリマーであり、そしてホログラムは全体露光に次いで約0.5~1.5時間100~150℃に加熱される。本発明の最も好ましい態様においては、バインダーはビニールアセテートと3~25重量%の弗素を含有するテトラフルオロエチレンおよび/またはヘキサフルオロプロピレンのコポリマーである。

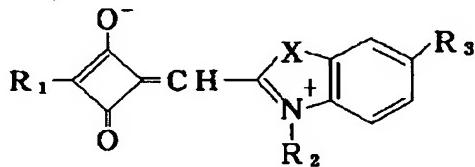
【0010】

【発明の詳述】

10 【光重合性組成物】本発明の新規組成物は、重合が活性線で発生するフリーラジカルで開始される光重合性組成物である。これまで記載したように、これらの組成物はスクアリリウム増感剤、ヘキサアリールビスイミダゾール、重合性モノマー、連鎖移動剤および場合によってはバインダーからなる。また組成物は、特定の用途のために他の成分を含有することもできる。このような成分は、安定剤、接着剤およびコーティング剤などである。

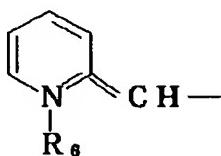
【0011】【スクアリリウム増感剤】本発明のスクアリリウム増感剤は、次の構造式を有する。

【化13】



【式中、R₁は

【化14】

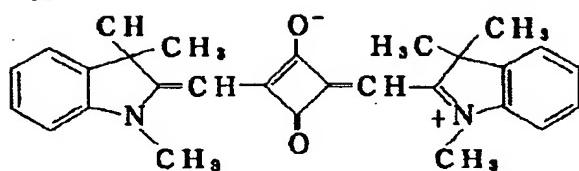
B

※り、R₃およびR₅はそれぞれ独立してH、C₁またはOCH₃(但し、XがSである場合、R₃はHであり、そしてYがSである場合、R₅はHである)であり、そして、R₁は1~8個の炭素原子を有する置換されたかまたは未置換のアルキル基である]。本発明の増感剤を増感剤S-1~S-6を挙げて説明する。

【0012】【増感剤】

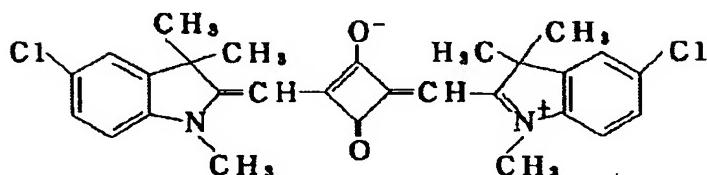
【化15】

13

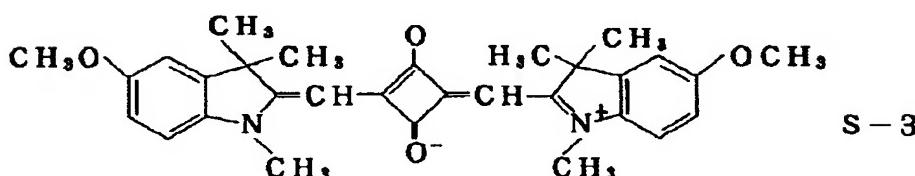


14

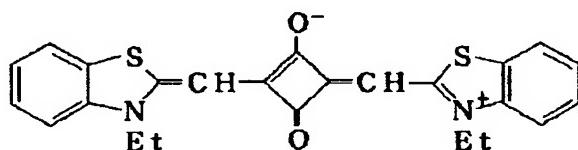
S-1



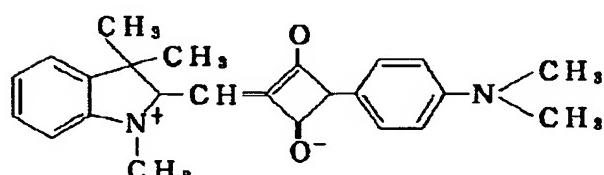
S-2



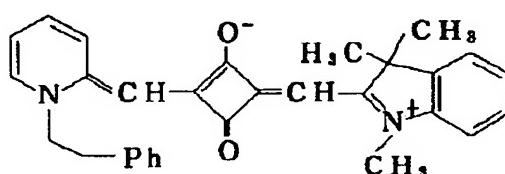
S-3



S-4



S-5



S-6

【0013】本発明の好ましい態様においては、XおよびYはそれぞれ独立してSまたはCR₁R₂である。本発明の好ましい増感剤を増感剤S-1～S-6により説明する。本発明の好ましい態様においては、スクアリリウム増感剤は対称性である。これらの化合物においてR₁は部分Aであり、XおよびYは同一であって、C(CH₃)₂に等しい。R₂およびR₃は同一であり、CH₃に等しく、そしてR₄およびR₅は同一であり、HまたはC₁に等しい。本発明の好ましい態様においては、XおよびYは同一である。

増感剤S-1～S-3によって説明される。本発明の好ましい態様においては、R₁は部分Aであり、XおよびYは同一であって、C(CH₃)₂に等しい。R₂およびR₃は同一であり、CH₃に等しく、そしてR₄およびR₅は同一であり、HまたはC₁に等しい。本発明の好ましい態様においては、XおよびYは同一である。

感剤S-1であり、ここでR₁は部分Aであり、XおよびYは同一であってC(CH₃)₂に等しく、R₂およびR₃は同一であってCH₃に等しく、そしてR₄およびR₅は同一であり、Hに等しい。本発明の増感剤は、同じクラスの増感剤の他のメンバーまたは他の増感組成物、例えばB a u mとH e n r yの米国特許3, 652, 275に開示されているビス(p-ジアルキルアミノベンジリデン)ケトンまたはD u e b e rの米国特許4, 162, 162に開示されているアリールケトンおよびp-ジアルキルアミノベンズアルデヒドから誘導された増感剤と、別々にかまたは組み合せて使用することができる。このような組成物の2個またはそれ以上の使用は、種々のレーザー出力の放射に整合するようなより広いスペクトル領域にわたって増感作用を及ぼす。

【0014】本発明の増感剤は可視スペクトルの赤色領域の活性線に感受性があるが故に、可視スペクトルの青色および緑色領域における活性線に銳敏である1個またはそれ以上の増感剤と組み合わせて、可視スペクトルの全域で広い感受性を有する光重合性組成物を生成することができる。このようにして波長の異なる活性線でそれぞれ発生する多重ホログラムを作成しうる光重合性組成物を製造することが可能となる。特に有用な増感剤の組み合わせは、増感剤1とJ A W、すなわちシクロペントナノン、2, 5-ビス[(2, 3, 6, 7-テトラヒドロ-1H, 5H-ベンゾ[i, j]キノリジン-9-イル)メチレン]-との組み合わせである。488 nm(アルゴン-イオンレーザー)、514 nm(アルゴン-イオンレーザー)および647 nm(クリプトニーイオンレーザー)における活性線を用いる増感剤のこの組み合わせからなる光重合性組成物の照射は多色ホログラムを作成する。またチューナブル(変調)色素レーザー、例えば、連続波のアルゴン-イオンまたはクリプトン-イオンレーザーによって供給される環状のダイキャビティを有する連続波色素レーザーは、多色ホログラムを作成するのに好都合に使用することができる。

【0015】[ヘキサアリールビスイミダゾール] 本発明のスクアリウム増感剤は2, 2', 4, 4', 5, 5'-ヘキサアリールビスイミダゾールすなわちHAB Iと共に使用される。活性線に露光して解離し、重合を開始する相応するトリアリールイミダゾリルフリーラジカルを形成するこれらの化合物は多くの特許に記載されてきた。これらには、Chambersの米国特許3, 479, 185、Chang等の米国特許3, 549, 367、Cesconの米国特許3, 784, 557、Dessauerの米国特許4, 252, 887、Chambers等の米国特許4, 264, 708および田中等の米国特許4, 459, 349がある。ヘキサアリールビスイミダゾールはスペクトルの255~275 nm領域に最高の吸収を示し、通常300~375 nm領域により少ないがいくらかの吸収を示す。吸収バンド

は、波長430 nmをも包含する程すそを拡げる傾向があるが、これらの化合物は普通はその解離のためスペクトルの255~375 nm領域には潤沢な光線を必要とする。

【0016】多数のHAB Iは公知であるが、驚くべきことに選ばれた1群のみが本発明の実施に有用であることがわかった。有用なHAB I群には、2, 2'-ビス(o-クロロ)-置換、2, 2'-ビス(p-クロロ)-置換および2, 2'-ビス(p-ニトロ)-置換ヘキサフェニルビスイミダゾールがあるがここでフェニル基の他の位置は未置換または1個もしくはそれ以上のクロロ、メチルまたはメトキシ基で置換されている。好ましいHAB Iとしては、フェニル基上の他の位置が未置換であるかまたは1個またはそれ以上のクロロ、メチルまたはメトキシ基で置換された2, 2'-ビス(o-クロロ)-置換および2, 2'-ビス(p-ニトロ)-置換ヘキサフェニルビスイミダゾールがある。さらに好ましいのはフェニル基上の他の位置が未置換であるかまたは1個またはそれ以上のメトキシ基で置換されたHAB Iである。このクラスの選択された化合物はDessauerの米国特許4, 252, 887に開示されている。最も好ましいHAB Iは、o-C1-HAB I、すなわち、1, 1'-ビイミダゾール、2, 2'-ビス(o-クロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニル、CDM-HAB I、すなわち2-(o-クロロフェニル)-4, 5-ビス(m-メトキシフェニル)-イミダゾールダイマー、p-ニトロ-HAB I、すなわち、1, 1'-ビイミダゾール、2, 2'-ビス[p-ニトロフェニル]-4, 4', 5, 5'-テトラフェニル、およびTC TM-HAB I、すなわち、1H-イミダゾール、2, 5-ビス(o-クロロフェニル)-4-[3, 4-ジメトキシフェニル]-ダイマーである。

【0017】[連鎖移動剤] 慣用の連鎖移動剤すなわち水素供与体は、HAB I-開始光重合性システムと共に使用される。適切な連鎖移動剤には、有機チオール、例えば、2-メルカプトベンゾチアゾール、2-メルカプトベンゾオキサゾールおよび2-メルカプトベンズイミダゾールがある。使用しうる他のものとして当該分野で公知の種々の第3アミン、N-フェニルグリシンおよび1, 1-ジメチル-3, 5-ジケトシクロヘキサンがある。N-ビニールカルバゾールモノマーを含有するシステムを除いては、好ましい連鎖移動剤は2-メルカプトベンゾチアゾールおよび2-メルカプトベンゾチアゾールである。モノマーのN-ビニールカルバゾールを含有する光重合性組成物にとて好ましい連鎖移動剤は、5-クロロ-2-メルカプトベンゾチアゾール、2-メルカプトベンゾチアゾール、1-H-1, 2, 4-トリアゾール-3-チオール、6-エトキシ-2-メルカプトベンゾチアゾール、4-メチル-4H-1, 2, 4-トリアゾール-3-チオールおよび1-ドデカンチオ-

ルである。

【0018】【モノマー／バインダー】モノマーは、フリーラジカル開始重合をして高分子量化合物を生成するエチレン性不飽和化合物である。典型的なモノマーは、アルコール、好ましくはポリオールの不飽和エステル、例えば、ジエチレングリコールジアクリレート、グリセロールトリアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリーよびテトラアクリレートおよびメタクリレート、不飽和アミド、例えば、1, 6-ヘキサメチレンビスアクリルアミド、ビニールエステル、例えば、ジビニールサクシネート、ジビニールフタレートおよびジビニールベンゼン-1, 3-ジスルホネート、ステレンおよびこれらの誘導体、およびN-ビニール化合物、例えば、N-ビニールカルバゾールである。フリーラジカル開始重合によって重合可能でありかつ光重合性組成物に有用である他の多数の不飽和モノマーは当該分野で知られている。

【0019】バインダーは、本発明の好ましい光重合性組成物に存在する任意の成分である。バインダーは予備形成された高分子重合体または樹脂物質である。一般に、バインダーはコーティング溶媒に可溶性であり、光重合性システムの他の成分と相溶性であるべきである。代表的なバインダーはポリ(メチルメタクリレート)およびメチルメタクリレートと他のアルキルアクリレート、アルキルメタクリレート、メタクリル酸および/またはアクリル酸とのコポリマー、ポリ(ビニールアセテート)およびその部分的に加水分解した誘導体、ゼラチン、セルロースエステルおよびエーテル、例えば、セルロースアセテートブチレートおよびポリエチレンオキシドである。光重合性組成物において有用な他の多数のバインダーは当業者によく知られている。

【0020】ホログラムの作成に適用される好ましい組成物において、モノマーまたはバインダーのいずれかは(1) (i) 置換されたかまたは未置換のフェニル、(ii) 置換されたかまたは未置換のナフチル、および(iii) 3個までの環を有する置換されたかまたは未置換の複素環式芳香族部分からなる群より選択される芳香族部分、(2) 塩素、(3) 臭素およびこれらの混合物からなる群より選択される置換基を含有し、そして他の成分は実質的に該置換基を含有しない。モノマーがこの置換基を含有する場合には、光重合性システムを以下“モノマーオリエンティド(配向)システム”とし、バインダーがこの置換基を含有する場合には、光重合性システムを以下“バインダーオリエンティド(配向)システム”とする。

【0021】モノマー配向システムのモノマーは、フリーラジカル開始付加重合可能な化合物であり、100℃以上、好ましくは150℃以上の沸点を有し、これは上述した群から選ばれた1個またはそれ以上の置換基を含有している。モノマーは少なくとも1個のこのような置

換基を含有し、該群の同一または異なった置換基の2個またはそれ以上を含有することができる。一般に、液体モノマーは選択されるが固体モノマーは、単独でかまたは1個またはそれ以上の液体モノマーと組み合わせて有利に使用される。但し固体モノマーが実質的に固体のフィルム組成物に混じり合うことができる場合である。

【0022】モノマー配向システムにおいて使用するためのモノマーの好ましいクラスは、指示した群から選ばれた1個またはそれ以上の置換基を含有し、付加重合が可能であり100℃以上、好ましくは150℃以上の沸点を有する液体のエチレン性不飽和化合物である。モノマー配向システムで使用されるための好ましい液体モノマーは、2-フェノキシエチルアクリレート、2-フェノキシエチルメタクリレート、フェノールエトキシレートモノアクリレート、2-(p-クロロフェノキシ)エチルアクリレート、p-クロロフェニルアクリレート、フェニルアクリレート、2-フェニルエチルアクリレート、2-(1-ナフチルオキシ)エチルアクリレート、o-ビフェニルメタクリレート、o-ビフェニルアクリレートおよびこれらの混合物である。モノマー配向システムにおいて有用な大部分のモノマーは液体であり、それは1個、またそれ以上のエチレン性不飽和固体モノマーとの混合物として使用できる。好ましい固体モノマーは、N-ビニールカルバゾール、2, 4, 6-トリブロモフェニルアクリレートまたはメタクリレート、ペンタクロロフェニルアクリレートまたはメタクリレート、2-ナフチルアクリレートまたはメタクリレート、2-(2-ナフチルオキシ)エチルアクリレートまたはメタクリレートおよびこれらの混合物である。

【0023】モノマー配向システムのバインダーは、実質的に指示した群から選ばれた置換基を含有していない。モノマー配向システムの好ましいバインダーは、セルロースアセテートブチレート、ポリ(メチルメタクリレート)、ポリ(ビニールブチラール)、ポリ(ビニールアセテート)および3~25重量%の弗素を含有するバインダー、例えばビニールアセテートとテトラフルオロエチレンおよび/またはヘキサフルオロプロピレンとのコポリマー。反射ホログラムのための好ましいバインダーは、ポリ(ビニールブチラール)、ポリ(ビニールアセテート)および3~25重量%の弗素を含有するビニールアセテートとテトラフルオロエチレンおよび/またはヘキサフルオロプロピレンとのコポリマー、例えば、82:18(重量%)のビニールアセテート/テトラフルオロエチレンコポリマーである。これらのコポリマーは、標準的なフリーラジカル重合技術を用いてビニールアセテートと弗素化モノマーとの共重合で調製できる。バインダー配向システムのモノマーは、指示した群から選ばれた置換基を含有せずフリーラジカル開始付加重合が可能な100℃以上、好ましくは150℃以上の沸点を有する化合物である。バインダー配向システ

ムの代表的なモノマーは、トリエチレンジアクリレートおよびジメタクリレート、ジエチレンジアクリレート、デカンジオールジアクリレート、エトキシエトキシエチルアクリレートおよびイソーホルニルアクリレートである。

【0024】バインダー配向システムのバインダーは、指示した群から選ばれた置換基をその重合体構造中に含有している。バインダー配向システムのための好ましいバインダーは、ポリスチレンおよび少なくとも60%のステレンを含有するコポリマーである。特に好ましいバインダーとしては、ポリスチレン、75:25ポリ(スチレン/アクリロニトリル)および70:30ポリ(スチレン/メチルメタクリレート)ならびにこれらの混合物があげられる。光重合体の架橋が望ましい場合は、2個またはそれ以上の末端エチレン性不飽和基を含有する少なくとも1個の約5重量%までの多官能性モノマーを組成物中に配合させるのがよい。多官能性モノマーは、組成物の他の成分と相溶性でなければならず、液体であることが好ましい。適切な多官能性モノマーとしては、ビスフェノールAのジ(2-アクリルオキシエチル)-エーテル、エトキシ化ビスフェノールAジアクリレートなどがある。好ましい架橋は、エトキシ化ビスフェノールジアクリレートで行われる。

【0025】【他の成分】慣用的に光重合性組成物に添加される他の成分は、フィルムの物性を改質するために加えることができる。このような成分には、可塑剤、熱安定剤、蛍光増白剤、紫外線吸収物質、接着改質剤、コーティング補助剤および剥離剤がある。可塑剤は慣用的な方法でフィルムの接着、可撓性、硬度および他の機械的性質を改質するために加えられる。バインダーが存在する場合、バインダーならびにエチレン性不飽和モノマーおよび組成物の他の成分と相溶性がある可塑剤が選択される。アクリル性バインダーでは、例えば、可塑剤はジブチルフタレートおよび芳香族酸の他のエステル、脂肪族ポリ酸のエステル、例えば、ジイソオクチルアジペート、グリコール、ポリオキシアルキレンジリコール、脂肪族ポリオールの芳香族酸または脂肪族酸のエステル、アルキルおよびアリールホスフェートおよび塩素化パラフィンを包含することができる。一般に水不溶性可塑剤は、高湿度貯蔵安定性がより大きいので好ましいが、改善した成形寛容度を得るには必要ではない。

【0026】多くのエチレン性不飽和モノマーは、特に長期間または高温で貯蔵する場合熱重合を受け易い。通常は熱重合抑制剤が光重合性組成物の貯蔵安定性を改善するために加えられる。有用な熱安定剤には、ハイドロキノン、フェニドン、p-メトキシフェノール、アルキルおよびアリール置換ハイドロキノンおよびキノン、t-オブチルカテコール、ピロガロール、ベータ-ナフトール、2,6-ジ-t-オブチル-p-クレゾール、フェノチアジンおよびクロラニルがある。またPazosの米

国特許4,168,982に記載されているジニトロジダイマーも有用である。一般にモノマーは製造業者により添加された熱重合抑制剤を含有しているので追加的な抑制剤の添加が不必要であることが多い。非イオン性界面活性剤はコーティング補助剤として光重合性組成物に加えることができる。典型的なコーティング補助剤は、ポリエチレンオキシド、例えば、Polyox^R WSR Nおよび弗化非イオン性界面活性剤、例えば、Fluorad^R FC-430およびFluorad^R FC-431である。

【0027】光重合性層に蛍光増白剤を配合することによって、作成されるイメージ(画像)記録はハレーション効果による歪曲がない。本発明の工程で有用な適切な蛍光増白剤としては、米国特許2,784,183、3,664,394および3,854,950に開示されたものがある。本発明の光重合性エレメントに特に有用な特定の蛍光増白剤は、2-(スチビル-4')-(ナフト-1',2',4,5)-1,2,3-トリアゾール-2'-スルホン酸フェニルエステルおよび7-(4'-クロロ-6'-ジエチルアミノ-1',3',5'-トリアジン-4'-イル)アミノ-3-フェニルクマリンである。また、本発明に有用な紫外線吸剤は、米国特許3,854,950に開示されている。適用によって、他の不活性な添加剤、例えば、染料、顔料および充填剤を使用することができる。一般に、これらの添加剤は光重合性層の露光の妨害とならないように少量加えられる。

【0028】組成

光感受性組成物の組成は意図する応用によるが、各成分の割合は一般に組成物の全重量比、次のパーセンテージの範囲内にある。光開始剤システム(スクアリリウム増感剤、HABI、及び連鎖移動剤)約0.3~約15%;モノマー約80%~約99%;バインダー約0~約90%;他の成分 約0~約5%。組成物を乾燥フィルムとして使用する場合、バインダーは少なくとも約25%であり、モノマーは約60%を越えるべきではない。存在するスクアリリウム増感剤の量は一般に意図する応用のための層の厚さと所望の光学密度によるが一般に約0.01%~約0.50%、好ましくは0.02%~約0.16%である。ホログラムの作製に適した光重合性組成物の成分比は一般に組成物の全重量に基づいて次のパーセンテージの範囲内にある。バインダー25~90%、好ましくは45~75%;モノマー5~6%、好ましくは15~50%;可塑剤0~25%、好ましくは0~15%;光重合開始システム0.1~10%、好ましくは1~7%;および他の成分0~5%、代表的には0~4%である。バインダーの量が約25%より下か、又はモノマーの量が約60%を越える場合、組成物の粘度は固体フィルムを形成するには不十分である。約90%を越える高濃度のバインダーの添加では性能が過度に失

われ、生成するフィルムは屈折率調節の性能が減少する。同様に、使用するモノマーの濃度は少なくとも5%である。それは低い量では屈折率調節の実用価値を有しないフィルムを作るからである。

【0029】基体／コーティング

光重合性組成物は広範囲の種類の基体に被覆することができる。「基体」となる用語は任意の天然又は合成支持体を意味し、可撓性又は剛性の形態で存在し得るもののが好ましい。例えば基体は金属シート又は箔、合成有機樹脂のシート又はフィルム、セルロース紙、繊維板など、又はこれら物質の2つ又はそれ以上の複合材料であることができる。特別な基体は企図する目的により一般に決定される。例えば印刷回路を製造する場合、基体は繊維板に銅を被覆した板であり、リトグラフ印刷板の製作の場合、基体は陽極酸化アルミニウムである。特別な基体にはアルミナ吹付けアルミニウム、陽極酸化アルミニウム、アルミナ吹付けポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリエチレンテレフタレートフィルム、例えば樹脂下引きポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリビニールアルコール塗被紙、架橋ポリエステル塗被紙、ナイロン、ガラス、酢酸セルロースフィルム、肉厚紙、例えばリトグラフ紙などがある。ホログラム作製のためにはポリエチレンテレフタレートフィルムが好ましい。

【0030】露光

光増感剤の吸収帯と重なるスペクトル領域の波長を作る活性線の任意の便利な1つまたは複数の線源を用いて光重合を活性化させることができる。活性線は天然又は人工、単色性又は多色性、非干渉性又は干渉性であってよく、そして高い効率を得るためにには波長が開始剤系の吸収に密接に対応していなければならない。慣用の光源は蛍光灯、水銀灯、金属添加物灯及びアーク灯を含む。コヒーレント光源はその発光が増感剤の可視吸収帯に含まれるか又は重なるキセノン、アルゴンイオン及びイオン化ネオンレーザー、並びにチューナブル色素レーザー及び周波数倍増ネオジミウム；YAGレーザーである。ホログラフ光重合体系の露光にはコヒーレント光源すなわちレーザーを必要とする。一般には所要の波長とコヒーレンス長を持つが固定した波長の幾つかの線で操作するイオンレーザーを使用する。可視光スペクトルによって増感される光重合体フィルムの開発に伴って、これらの物質の広範囲スペクトル感受性と適合するためチューナブルレーザーを必要とする。再現するのに使用する同一波長活性線のホログラム又はホログラフ光学的要素（すなわち回折格子、ミラー、レンズ、又は光学的要素の組み合わせとして働くホログラム）を記録することがしばしば望ましいので、チューナブルレーザーを用いると任意の所望の波長または選択された1種より多い波長でホログラムを記録し、そしてホログラフ光学的要素を作製する融通性が高くなる。多くの波長チューナブルレーザー源が現在実用化されており、ホログラフに使用するこ

とができる。チューナブルレーザーの1つである色素レーザーはポンプ源と色素媒体を適当に選択することにより紫外部から赤外部までの任意の波長で操作することができる。色素レーザーシステムは数フェムト秒の短い光のパルスと共に脈動させるか、又は連続波モードで作動させることができる。線状及び環状のキャビティ形状を持つ連続波色素レーザーは他のレーザー例えばアルゴン及びクリプトンイオンレーザーによりポンプ送りすることができ、高い平均出力を生ずる。色素レーザーのバンド幅は内部キャビティエタロンを使用して狭くし、長いコヒーレンス長を得ることができる。これらのレーザーシステムの利点は波長とコヒーレンス長のコントロールが増加することである。本発明の組成物のホログラムの作製においてはホログラムを活性線に1秒間全面露光することにより固定する。ホログラムが反射ホログラムで結合剤がポリ(ビニールブチラール)、ポリ(ビニールアセテート)、又はビニールアセテートとテトラフルオロエチレン及び/又は3~25重量%のフッ素を含有するヘキサフルオロプロピレンとの共重合体である場合、

20 ホログラムの屈折率調節は全面露光に続く100~150℃で約0.5~1.5時間の加熱により増強させることができる。

【0031】ホログラフ記録システム

ホログラフィーは光学的情報蓄積の一形態である。一般的原理は多くの文献、例えばE. N. Leith及びJ. Upatnieksによる“Photography by Laser”[Scientific American]、212巻(6号)24~35ページ(1965年6月)に記載されている。有用なホログラフィーに関する論議はC. C. Guestによる“Holography”[Encyclopedia of Physical Science and Technology](R. A. Meyers編、Academic Press社、1987年刊)、6刊、507~519ページに記載されている。通過するビームの振幅ではなくて位相を調節するホログラムは通常位相ホログラムと称する。位相ホログラフ像記録装置は記録媒体中に光学吸収よりむしろ変動する屈折率の空間的パターンを作り、それにより吸収することなく入射ビームを調節することができる。この種類の屈折率像形成は多くの光学的要素又は装置例えばホログラフレンズ、格子、ミラー、及び光学的導波管を含み、これらは外的には吸収像との類似はほとんどない。要約すると像形成する対象をコヒーレント光で照らし、光感受性記録媒体を対象から反射した光を受ける位置に置く。この反射光のビームは対象ビームとして知られる。同時にコヒーレント光の一部分は記録媒体に向け対象をバイパスさせる。このビームは参照ビームとして知られる。記録媒体に衝突する参照ビームと対象ビームとの相互作用により生ずる干渉パターンは記録媒体に記録される。次いで処理した記

録媒体を適当に照射し適当な角度から観察する場合、照明源からの光はホログラムにより回折されて、最初に対象から記録媒体に到達した波面を再現する。参照ビームと対象ビームと同じ側から記録媒体に入射させて形成されるホログラムは透過ホログラムとして知られる。透過ホログラムは当該技術分野で知られた方法により作製することができ、例えばLeith及びUptonによる米国特許第3, 506, 327号、第3, 838, 903号及び第3, 894, 787号に開示されている。

【0032】参照ビームと対象ビームを反対側から記録媒体に入射させて形成され、それによりほぼ反対方向で移動するホログラムは反射ホログラムとして知られる。反射ホログラムは干渉性放射のビームが記録媒体を経て背後から対象へ投影されるオンアキシス法により作製することができる。この場合反射した対象ビームは記録媒体の平面に戻り、投影されたビームと相互作用する。反射ホログラムは参照ビームが記録媒体の1つの側に投影され、対象ビームは記録媒体の反対側に投影されるオフアキシス法により作製することもできる。この場合、もとの干渉性放射のビームは2つの部分に分割し、1つの部分は媒体に投影し、他の部分は媒体のうしろから対象に投影するように処理される。オフアキシス法により作製される反射ホログラムは米国特許第3, 532, 406号に開示されている。ホログラフミラーはもっとも簡単な反射ホログラムである。それは単一レーザービームを分割し、記録媒体でビームを再び組み合わせることにより作り出すか、又は未分割レーザービームを媒体を経てうしろから平板ミラーに投影することができる。正弦波様強度分布を持つ一組の均一に間隔を置く縞が記録媒体中を伝わる2つのビームの間の純角の二等分線に平行に発生する。純角が18°でビームが媒体の面に垂直の場合、縞は媒体の面に平行になる。ホログラフミラーはその最大反射の波長及びその反射効率、すなわち、その最大反射の波長で反射される入射線の百分率に特徴を有している。厚いホログラム格子とミラーの理論は一般に「カップル波理論」として知られ、Kogelnik (H. Kogelnik, Bell Syst. Tech. J., 48巻, 2909~2947ページ、1969年) により展開された。この理論によると、ホログラフミラーはその屈折率調節により特徴付けることができる。この量はミラーが形成される時生成する記録媒体内の屈折率の正弦波調節の定量的測定値である。この理論を使用してミラーの屈折率はその屈折効率、すなわち反射された入射光の百分率、厚さ及びプローブ放射の角度と波長から算出することができる。個別の記録物質の屈折率調節を測定するため、ホログラフミラーが物質に形成され、ホログラムの厚さと最大屈折効率が測定される。屈折率調節は厚さ及び波長から独立しているから、ホログラフ記録物質の比較に使用するのに好都合である。

る。カップル波理論によれば、入射線がミラーに垂直な場合（すなわちフィルムはオンアキシス法により形成される）のホログラフミラーの屈折効率、ミラーの厚さ、プローブ放射の波長と角度及び屈折率調節の間の関係は式

【0033】

【数1】

$$\eta = \tanh^2 \left[\frac{\pi M d}{\lambda} \right]$$

η = ミラーの屈折効率

M = 屈折率調節

λ = プローブ放射の波長

d = ミラーの厚さ（すなわちフィルムの厚さ）で表わされる。

Mについてこの式を解くと、屈折率調節は次のように算出される。

【0034】

【数2】

$$M = \left[\frac{\lambda \tanh^{-1} \sqrt{\eta}}{\pi d} \right]$$

【0035】工業への応用性

本発明の光重合組成物は良好な可視増感を示し、これは種々な可視光線、特に可視スペクトルのより長波長領域で照射するレーザーに露光することを許容する。広い増感領域はレジスト像又は形成される他のレリーフ像を作製するため更に現像処理することができるポリマー像を可能にする。これらの組成物はオフセットおよび凸版用印刷板、エンジニアリング製図フィルム、並びに印刷回路を作るための液体又は乾燥フィルム形態のフォトレジスト又はケミカルミリング又はソルダマスクに有用である。本発明のある種の組成物は可視レーザーに対する感受性が要求されるホログラムの形成に特に有用である。特に、本発明の組成物に使用する増感剤は可視光スペクトルの赤色領域の活性線に感受性であり、又可視スペクトルの青色及び緑色領域の活性線に感受性の1つ又は複数の増感剤と組み合わせた場合、種々な波長の活性線により生成する多重ホログラムを作製することができる光重合性組成物を生成する。これらのホログラムは特に多色ディスプレイホログラムを作製するのに有用である。それらは1つ以上の波長の線に対する保護が望ましい場合、ホログラフノッチフィルターとして使用することもできる。本発明の組成物並びにそれから作製されるホログラム及び多色ホログラムのその他の特別な用途は当業者には自明であろう。

【0036】合成

本発明のスクアリリウム増感剤は知られた合成方法によ

り製造することができる。増感剤1と4はH. -E. Sprenger及びW. Ziegenbein「Ang. Chem. Int. Ed.」6巻, 553~554ページ(1967年)に記載されている。増感剤1はA. T. reibs及びK. Jacob「Liebig's Ann. Chem.」699巻, 153~167ページ(1966年)及び712巻, 123~137ページ(1968年)にも記載されている。これらの刊行物に記載されている一般的方法は他の対称的スクアリリウム増感剤、例えば増感剤2と3の製造に使用することもできる。増感剤3は次のように合成された。(1) トリエチルアミンの存在下でp-メトキシフェニルヒドラジン塩酸を3-メチル-2-ブタノンと反応させてヒドラゾンを生成し；(2) 公知のFischerインドール合成法を使用し、硫酸でヒドラゾンのインドリンへ変換し；(3) インドリンをヨードメタンでアルキル化してヨウ化塩を生成させ、これをエタノールから再結晶化して精製(m.p. 139~142°C)し；そして(4) ヨウ化塩をキノリンの存在下でスクアリン酸と反応させて増感剤3を得る。(m.p. 310°C以上)；λ_{max} 650 nm; ε 284, 000)。不斉スクアリリウム増感剤中間物質の合成経路は、米国特許第3, 617, 270号及び米国特許第4, 524, 219号に開示され*

用語解説

A I B N

2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル; C A S 78-

67-1

* ている。次に本発明の不斉増感剤の合成経路の例を示す。増感剤5は次のように調製した。(1) 1, 3, 3-トリメチル-2-メチルインドリンと3, 4-ジエトキシ-3-シクロプロテン-1, 2-ジオンと反応させて生成物(m.p. 146~148°C)を得、(2) これを触媒量の硫酸の存在下で、N, N-ジメチルアニリン中で還流下に2時間加熱して増感剤5(λ_{max} 623 nm; ε 122, 000)を低収率で得た。増感剤6は次のように生成させた。(1) 1-フェネチル-2-ピコリニウムプロミドをトリエチルアミンの存在下で3, 4-ジエトキシ-3-シクロプロテン-1, 2-ジオンと反応させてエトキシ基の1つが1-フェネチル-2-ピコリニウム基で置換されている生成物(m.p. 169~173°C)を生成させ、(2) この生成物を水性硫酸の存在下で1, 3, 3-トリメチル-2-メチレンインドリンと反応させて増感剤6(m.p. 310°C以上; λ_{max} 632 nm; ε 387, 000)を得た。本発明の有利な性質は次の実施例を参照して認めることができるが、この実施例は本発明を例証するものであって限定するものではない。

【0.037】

【実施例】

27		28
CDM-HABI	2-(<u>o</u> -クロロフェニル)-4,5-ビス(<u>m</u> -メトキシフェニル)イミダゾール・二量体; CAS 29777-36-4	
<u>o-C1-HABI</u>	1,1'-ビイミダゾール、2,2'-ビス [<u>o</u> -クロロフェニル]-4,4',5,5'-テトラフェニル: CAS 1707-68-2	
FC-431	Fluorad® FC-431、液体非イオン性界面活性剤; 酢酸エチル中フッ化脂肪酸ポリマーエステルの50%溶液; 3M Company	
9-JA	9-ジュロリジンカルボキサルデヒド; 9-カルボキサルデヒド、2,3,6,7-テトラヒドロ-1H,5H-ベンゾ[i,j]キノリジン; CAS 33985-71-6	
JAW	シクロヘキサン、2,5-ビス [(2,3,6,7-テトラヒドロ-1H,5H-ベンゾ[i,j]キノリジン-9-イル)メチレン] -	
MMT	4-メチル-4H-1,2,4-トリアゾール-3-チオール; CAS 24854-43-1	
<u>p-NO₂-HABI</u>	1,1'-ビイミダゾール、2,2'-ビス (<u>p</u> -ニトロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニル;	
NVC	N-ビニールカルバゾール; 9-ビニールカルバゾール; CAS 1484-13-5	
Photomer® 4039	フェノールエトキシレートモノアクリレート; CAS 56641-05-5; ヘンケル・プロセス・ケミカル社製	
Sartomer 349	エトキシル化ビスフェノールAジアクリレート; CAS 24447-78-7; サルトマー社製	
増感剤1	3H-インドリウム、2-((3-((1,3-ジヒドロ-1,3,3-トリメチル-2H-インドール-2-イリデ	

ン) メチル] -2-ヒドロキシ-4-オキソ-2-シクロブテン-1-イリデン)メチル]-1,3,3-トリメチル、ヒドロキシド、分子内塩; CAS 14238-53-0

増感剤2 3H-インドリウム、5-クロロ-2-[[(3-[(5-クロロ-1,3-ジヒドロ-1,3,3-トリメチル-2H-インドール-2-イリデン)メチル]-2-ヒドロキシ-4-オキソ-2-シクロブテン-1-イリデン)メチル]-1,3,3-トリメチル、ヒドロキシド、分子内塩

増感剤3 3H-インドリウム、5-メトキシ-2-[(3-[(5-メトキシ-1,3-ジヒドロ-1,3,3-トリメチル-2H-インドール-2-イリデン)メチル]-2-ヒドロキシ-4-オキソ-2-シクロブテン-1-イリデン)メチル]-1,3,3-トリメチル、ヒドロキシド、分子内塩

増感剤4 ベンゾチアゾリウム、3-エチル-2-[(3-[(3-エチル-2(3H)-ベンゾチアゾリデン)メチル]-2-ヒドロキシ-4-オキソ-2-シクロブテン-1-イリデン)メチル]-、ヒドロキシド、分子内塩; CAS 109201-66-3

増感剤5 3H-インドリウム、2-[(3-[(4-(ジメチルアミン)フェニル]-2-ヒドロキシ-4-オキソ-2-シクロブテン-1-イリデン)メチル]-1,3,3-トリメチル、ヒドロキシド、分子内塩

増感剤6 3H-インドリウム、2-[(2-ヒドロキシ-4-オキソ-3-[(1-(2-フェニルエチル)-2(1H)-ピリジニリデン)メチル]-2-シクロブテン-1-イリデン)メチル]-1,3,3-トリメチル、ヒドロキシド、分子内塩

TFE テトラフルオロエチレン

Vinac^R B-100 ポリ(ビニールアセテート); M.W. 350,000; CAS 9003-20-7; エア・プロダクツ社製

【0038】一般の方法

フィルムの調製

増感色素のないコーティング溶液を黄色又は赤色光下アンバー色の瓶の中で成分を溶媒に添加し、この間機械攪

拌機で完全に溶解するまで混合して調製した。すべての成分は供給業者から受け取ったものを更に精製することなく使用した。スクアリリウム増感剤を上述のように調製した。スクアリリウム増感剤を低レベル赤色光(すな

わち安全光) 下で添加し、すべての以後の溶液とそれから生成するフィルムの取り扱いは低レベルの赤色光下のみ行った。「全固体」とは幾つかの成分は室温で固体状であるよりむしろ非揮発性液体であっても組成物中の非揮発性成分の総量を表すものと理解すべきである。ドクターナイフ、50~70°Cに設定した12フィート(3.7m)乾燥機、ラミネーターステーションを備えたTalboyコーテーを使用してポリエチレンテレフタレートフィルムの2-mil(0.05mm)厚さの透明なフィルム支持体上に溶液を被覆した。乾燥機から出てくるカバーシートの0.92-mil(0.023mm)のポリエチレンテレフタレートをコーティングにラミネートした。被覆した試料は黒色ポリエチレンバッグ中に室温で使用するまで保存した。

【0039】試料評価

フィルム支持体とカバーシートの両方で被覆したそのままのフィルムを10×13cmの断片に切断した。カバーシートを取り除き透明なガラス板に柔らかい、粘着性のコーティングを積層して取り付けた。フィルム支持体は露光と処理操作の間その場所に残した。キシレンの薄層を間に置いて板を正面ミラーに取り付けた。キシレンの薄層はガラスとミラーをフィルムに光学的にカップリングさせる役割をした。ホログラフミラーをフィルム表面に垂直に配向させたコリメートされたレーザービームに露光し、ビームはガラス板、コーティング、フィルム支持体及びキシレン層の順に通過し、次いでミラー表面で反射されて戻ることによりフィルムに記録した。レーザービームの直径は2.0cmであった。633nm露光のためにはビーム強度約10~15mW/cm²のHeNeレーザーを使用した。647nm照射には試料上の強度約11mW/cm²のレーザービームを使用した。組成物の光速度を測定するため各試料について露光を変えて16のミラーを記録した。ホログラフミラーを記録した後、フィルム試料をDouthitt DCO P-X露光装置(Douthitt社製)に載置したT*

* heimer-Strahler #5027水銀アーク光重合体灯の出力を使用して紫外線と可視光線に全面露光した。次いで露光したコーティングをフィルム支持体をそのままにしてそれらを100°Cの慣用的な強制空気対流オーブン中で30~60分間熱処理した。各ホログラフミラーの透過スペクトルを Parkin ElmerのLambda-9型分光光度計を使用して400~700nmの間で記録した。最大反射効率と反射波長を透過スペクトルから測定した。光速度は最大効率を得るために必要な最小エネルギーを選択することにより露光エネルギーに対する反射効率のプロットから求めた。コーティングの厚さはプロフィロメーター(Sloan-Dekta型3030)を使用して処理し分析したホログラフミラーで測定した。コーティングの厚さ反射波長、及び最大の到達可能な反射効率は前述の知られたカップル波理論を使用して各コーティングの屈折率調節を計算するのに使用した。

【0040】実施例1~9

20 7.6gのジクロロメタンと4gのメタノールとの混合物に溶解した13.2g(66.0%)のVinac®B-100; 0.016g(0.08%)の表示の増感剤; 0.42g(2.1%)のMMT; 0.74g(3.7%)の表示のHABI; 0.60g(3.0%)のSartomer 349; 1.58g(7.9%)のNVC; 3.40g(17.0%)のPhotometer®4039; 及び0.04g(0.2%)のFC-431からなるコーティングを調製し、一般的方法に記載したように被覆した。試料を一般的方法に記載したように露光し処理してホログラフミラーを作製した。使用した増感剤とHABI、露光に使用した波長、光速度、及び生成するホログラムの屈折率調節を表1に示す。

【0041】

【表1】

実施例	³³ 増感剤	HAB I	波長(nm)	光速度(mJ/cm ²)	³⁴ RIM*
1	1	<u>o</u> -C1	633	530	0.022
2	1	CDM	633	480	0.023
3	1	<u>p</u> -NO ₂	633	620	0.030
4	2	CDM	633	710	0.016
5	3	CDM	647	545	0.033
6	4	CDM	633	910	0.025
7	5	CDM	633	480	0.025
8	6	<u>o</u> -C1	633	710	0.019
9	6	CDM	633	545	0.030

a 屈折率調節**【0042】実施例10～12**

7.6 g のジクロロメタンと 4 g のメタノールの混合物に溶解した 13.2 g (66.0% の 82:18 (重量%) のビニールアセテート / TFE コポリマー; 0.016 g (0.08%) の表示の増感剤; 0.42 g (2.1%) の MMT; 0.74 g (3.7%) の表示の HAB I; 0.60 g (3.0%) の Sartome r 349; 1.58 g (7.9%) の NVC; 3.40 g (17.0%) の Photometer* 4039; 及び*

* 0.04 g (0.2%) の FC-431 からなるコーティングを調製し、一般的方法に記載したように被覆した。試料を一般的方法に記載したように露光し処理してホログラフミラーを作製した。使用した増感剤と HAB I、露光に使用した波長、光速度、及び生成するホログラムの屈折率調節を表 2 に示す。

【0043】**【表2】**

実施例	増感剤	HAB I	波長(nm)	光速度(mJ/cm ²)	RIM*
10	1	<u>o</u> -C1	633	480	0.048
11	1	CDM	633	250	0.050
12	3	CDM	647	325	0.050

a 屈折率調節**【0044】実施例13**

この実施例ではホログラフ光重合体組成物におけるバインダー系として使用することができるビニールアセテート / TFE コポリマーの調製の例を示す。ビニールアセテート (76.2 g)、AIBN (0.15 g)、メチルアセテート (20 g)、及び t-ブチルアルコール (100 g) を 400 ml の振盪管に添加した。管をドライアイスアセトン浴中で冷却し排気した。TFE (20 g) を添加し、管を 60 °C に 4 時間保った。管を室温に冷却し、反応混合物を除いた。管をアセトンで洗浄した。2 本の別々の管からの合一した生成物と洗液をアセトンに溶解し、濾過し、ワーリングブレンダー中で冷水にアセトン溶液を添加して沈殿させ、真空オープン中で恒量になるまで乾燥した。収得量は 147 g のビニールアセテート / TFE コポリマーであった。モノマー変換率: 81%、ビニールアセテート含量: 78 重量%。

【0045】実施例14

この実施例は青色、緑色、及び赤色におけるホログラムを別々に又は組み合わせて記録することに感受性であり、且つ能力を持つ光重合性組成物を生成させるため本発明のスクアリリウム増感剤と共に使用することができる増感剤の合成の例を示す。JAW を 9-JA のサイクロペンタノンとの塩基接触縮合により合成した。225 ml のメタノールに 11.4 g (0.135 M) のサイクロペンタノン、55.0 g (0.273 M) の 9-JA、及び 2.8 g (0.07 M) のナトリウムメトキシドを溶解した。反応混合物を還流下で加熱すると速やかに暗赤色に変化し、赤色固体が分離し始めた。還流下で 7.5 時間加熱した後、反応混合物を室温まで放冷した。約 40 時間静置後、反応混合物を氷浴中で冷却した。生成する赤色沈殿を濾別し、冷メタノールで洗浄した。収得量: 55.0 g (89%) の赤色結晶、m.p.

268~278°C (分解)、λ... ()
... 496 nm (ϵ 6
2,000)。

【0046】実施例15

この実施例は可視スペクトルの青色、緑色及び赤色領域において別々に又は組み合わせでホログラムの記録に感受性且つその能力のある光重合性組成物を調製するため本発明のスクアリリウム増感剤と他の増感剤との組み合わせの使用の例を示す。2色及び3色ホログラムの作成の例も示す。148.4 g のジクロロメタン、8.3 g の2-ブタノン及び8.2 g のメタノールの混合物に溶解した23.1 g (65.8全固体重量%) の実施例13で調製した78:22(重量%) ビニールアセテート/TFEコポリマー; 6.02 g (17.0%) のPhotomer® 4039; 2.77 g (7.9%) のNV C; 1.06 g (3.0%) のSartomer 349; 0.75 g (2.1%) のMMT; 1.32 g (3.8%) のo-C1-HABI; 0.073 g (0.21%) のFC-430; 0.021 g (0.0*

10) * 60% のJAW及び0.009 g (0.026%) の増感剤1の溶液からコーティングを調製し、一般的方法に記述したように被覆した。試料を一般的方法に記述したように調製して露光した。但しホログラフミラーはフィルム表面に垂直に向くコリメートした488 nm又は514 nmのアルゴンイオン又は647 nmクリプトンイオンレーザービームのいずれかに露光することによりフィルムに記録した。レーザービームの直径は2.0 cmであり、その試料上の強度は488及び514 nm露光は約10 mW/cm²であり、647露光は11 mW/cm²であった。各フィルムについて16の像を記録した。各々の一連のミラーの露光時間は488及び514 nm露光は約0.1~5秒 (1~50 mJ/cm²) であり、647 nm露光については9~55秒 (100~600 mJ/cm²) であった。反射効率を表3に示す。

【0047】

【表3】

	像形成波長 (nm)		
	488	514	647
厚さ (microns)	24	24	24
反射波長 (nm)	482	506	635
fwhm (nm)	25	25	22
最大光学密度	>3.5	>3.5	2.9
フィルム速度、mJ/cm²	15	15	400

a 半最大におけるバンド幅

【0048】各々フィルムの一般領域に形成される2つのホログラフミラーからなる3つの異なるホログラフ像を上述と同様の方法により、最初に647 nmのコリメートされたレーザービーム次いで514 nmのコリメトされたレーザービームに露光することにより形成させ※

※た。フィルムは一般的方法に記述したように処理した。反射効率を表4に示す。

【0049】

【表4】

	像#1	像#2	像#3
647 nmにおける露光 (mJ/cm²)	231	260	293
514 nmにおける露光 (mJ/cm²)	5	4	3
ピーク1波長 (nm)	635	635	635
反射効率 (%)	81	89	88
ピーク2波長 (nm)	505	505	505
反射効率 (%)	97	88	66

【0050】フィルムを647、514及び476 nmで3種の順次露光を用いて同様の方法で像形成した。ミラーは白色拡散反射鏡をミラーの代わりに使用すること

を除いて一般的方法に記述したように像形成した。露光は647 nm、200 mJ/cm²; 528 nm、7 mJ/cm² 及び476 nm、20 mJ/cm² の順序で

あった。最終の像は通常領域にある3つのホログラフミラーからなっていた。472 nmにおける32%反射、

* 522 nmにおける45%反射及び640 nmにおける38%反射。

フロントページの続き

(72) 発明者 トレンス・ジョン・トラウト
アメリカ合衆国デラウェア州 (19736) ヨ
ークリン・ピー・オー・ボツクス305 ※

※(72)発明者 アンソニー・ジエイ・セリーノ
アメリカ合衆国ペンシルベニア州(19382)
ウエストチエスター、ピンチョンホールロード
10 1143

(72)発明者 アンドルー・マイクル・ウェーバー
アメリカ合衆国デラウェア州 (19808) ウ
イルミシントン、ネルソンレイ恩2605